

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-322232

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl. C08G 18/48
/(C08G 18/48
C08G101:00)

(21)Application number : 2001-126645 (71)Applicant : NIPPON POLYURETHANE IND
CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.2001 (72)Inventor : NARUSE AKIRA
FUKAMI TAKAO

(54) COMPOSITION FOR HARD POLYURETHANE FOAM AND METHOD FOR
PRODUCING HARD POLYURETHANE FOAM BY USING THE SAME COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve foam characteristics such as a dimensional stability, etc., in producing hard polyurethane foam, especially in a water-foamed low density hard polyurethane foam.

SOLUTION: This composition for the low density hard polyurethane foam excellent in dimensional stability, consisting of (A) an organic polyisocyanate, (B) a polyol, (C) a foam-adjusting agent, (D) a catalyst, (E) a foaming agent and (F) an additive is characterized by using a polyether polyol having a specific composition as the (B), and a polysiloxane-polyether copolymer of which whole terminals are capped with 1-3C alkyl groups, having 5,000-100,000 number- average molecular weight and a polyoxyalkylene structure at its side chains as the (C), in which the above polyoxyalkylene structure has a molar ratio of specific ethylene oxide/propylene oxide and a mean recurring number. The method for producing the hard polyurethane foam is also provided.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-322232

(P2002-322232A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テームト*(参考)
C08G 18/48	ZAB	C08G 18/48	ZABF 4J034
//(C08G 18/48 101:00)		C08G 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全9頁)

(21)出願番号 特願2001-126645(P2001-126645)

(22)出願日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(71)出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区芝四丁目1番23号

(72)発明者 成瀬 晃

神奈川県相模原市橋本1-11-3

(72)発明者 深見 孝夫

神奈川県藤沢市鵠沼海岸4-20-20

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム用組成物、及びこれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 硬質ポリウレタンフォーム、特に水発泡の低密度硬質ポリウレタンフォームの製造において、寸法安定性等のフォーム特性を改良する。

【解決手段】 有機ポリイソシアネート(A)、ポリオール(B)、整泡剤(C)、触媒(D)、発泡剤(E)及び添加剤(F)からなる硬質ポリウレタンフォーム用組成物において、(B)に、特定組成のポリエーテルポリオールを含有し、(C)が、全末端が炭素数1~3のアルキル基でキャップされ、数平均分子量5,000~100,000、側鎖にポリオキシアルキレン構造を有するポリシロキサン-ポリエーテル共重合体であって、前記共重合体のポリオキシアルキレン構造が特定のエチレンオキシド/プロピレンオキシドのモル比と平均総繰返し数を有することを特徴とする、低密度で寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォーム用組成物、及びこれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法により解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機ポリイソシアネートとしてポリフェニルメタンポリイソシアネート (A)、ポリオール (B)、整泡剤 (C)、触媒 (D)、発泡剤 (E) 及び添加剤 (F) からなる硬質ポリウレタンフォーム用組成物において、

ポリオール (B) に、平均官能基数 2～5、数平均分子量 2,000～8,000、かつ、オキシエチレン基含有量が 1～30% となるポリエーテルポリオール (b) を含有し、

整泡剤 (C) が、全末端が炭素数 1～3 のアルキル基でキャップされ、数平均分子量 5,000～100,000、側鎖にポリオキシアルキレン構造を有するポリシロキサン-ポリエーテル共重合体であって、該ポリシロキサン-ポリエーテル共重合体のポリオキシアルキレン構造がオキシエチレン基/オキシプロピレン基のモル比が 30/70～70/30 であり、かつ平均総繰返し数が 10～100 であることを特徴とする、低密度で寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォーム用組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の発泡剤 (E) が水 (e) を含有することを特徴とする、硬質ポリウレタンフォーム用組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いることを特徴とする、硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いて自由発泡させて得られた硬質ポリウレタンフォームの連通率が 80% 以上であることを特徴とする、請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いてモールド発泡させて得られた硬質ポリウレタンフォームの連通率が 50% 以上であることを特徴とする、請求項 3 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬質ポリウレタンフォーム用組成物、及びこれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。更に詳しくは、特定のポリオール及び特定の整泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォーム用組成物、及びこれを用いることにより低密度で優れた寸法安定性を有する等の高い性能を示す硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。なお、本発明において、「硬質ポリウレタンフォーム」とは、特に断らない限り、イソシアヌレート変性ポリウレタンフォームを含む概念であり、JIS A 9511 に規定する方法で準じて測定された圧縮強度が 50 kPa 以上のものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から硬質ポリウレタンフォームは、

建材関連・家電関連等の断熱材料に使用されている。この硬質ポリウレタンフォームの発泡剤としては、クロロフルオロカーボン類が通常使用されていた。しかしながら、クロロフルオロカーボン類の使用は、オゾン層の破壊による環境の劣化が問題になっている。このため、硬質ポリウレタンフォームにとっては、水が有用な発泡剤となった。従来の水発泡処方における硬質フォームの物性改良法としては、ポリイソシアネート成分に異性体を混合する方法 (特開平 4-300913 号公報)、反応触媒の改良 (特開平 4-298519 号公報) 等が知られていた。また、水発泡連通フォームの製造方法として、ポリオールの組み合わせ検討 (特開平 10-182785)、断熱材として有用な連通気泡ポリウレタンフォームの製造方法として、金型内で外圧を加える方法 (特開平 8-59879 号公報) 等が知られている。

【0003】 しかし、発泡剤をクロロフルオロカーボンから水単独に変更することにより与えるフォーム特性への影響は極めて大きく、例えば、各種原料相互の相溶性の低下、液粘度の上昇によって混合不良となりファインセル化の困難性、流れ性の低下等による高密度化、断熱性能の低下、特に常温及び高温における寸法安定性能の低下、樹脂骨格等を原因とする脆性の増加、木材、プラスチック、金属等からなる面材との接着強度の低下等が例示される。前述の公報に示されている組成物はフォーム密度が高かったり、モールド成形した場合にフォームの連通度が低下し寸法安定性が悪化したり、又は連通度が高い場合はフォームのセルが微細せず非常にセルが荒れた状態になってしまうという問題点があった。更には、完全水発泡処方の場合、ポリオールプレミックスが相分離するという貯蔵安定性の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、硬質ポリウレタンフォーム、特に水発泡処方の低密度硬質ポリウレタンフォームの製造において、寸法安定性等のフォーム特性を改良することを目的としている。

【0005】 本発明者等は、このような従来の水発泡処方における問題点を解決するため鋭意研究検討した結果、有機ポリイソシアネートとしてポリフェニルメタンポリイソシアネートを用い、特定の分子量と官能基数を有し、かつエチレンオキサイドを一定量含有するポリエーテルポリオールと、特定の組成を有したポリウレタンフォーム用シリコーン整泡剤を組合せることにより、発泡剤に水のみを使用した場合でも、30 日間以上ポリオールプレミックスが相分離することなく、連通度が高く低密度で優れた寸法安定性を有する硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し本発明を完成するに至った。本発明により得られる硬質ポリウレタンフォームの密度は、自由発泡で $10 \text{ kg/m}^3 \sim 25 \text{ kg/m}^3$ 、モールド発泡で $15 \text{ kg/m}^3 \sim 40 \text{ kg/m}^3$ と低く、寸法安定性は -20°C から 80°C の低温から高温雰囲気下

や、70℃・湿度95%という高温高湿下に、48時間放置しても、体積変化率が1%以内と良好であり、更にはモールド成形したフォームの平均セルサイズも1,000μm以下と微細化している。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、有機ポリイソシアネートとしてポリフェニルメタンポリイソシアネート(A)、ポリオール(B)、整泡剤(C)、触媒(D)、発泡剤(E)及び添加剤(F)からなる硬質ポリウレタンフォーム用組成物において、ポリオール(B)に、平均官能基数2~5、数平均分子量2,000~8,000、かつ、オキシエチレン基含有量が1~30%となるポリエーテルポリオール(b)を含有し、整泡剤(C)が、全末端が炭素数1~3のアルキル基でキャップされ、数平均分子量5,000~100,000、側鎖にポリオキシアルキレン構造を有するポリシロキサン-ポリエーテル共重合体であって、該ポリシロキサン-ポリエーテル共重合体のポリオキシアルキレン構造がオキシエチレン基/オキシプロピレン基のモル比が30/70~70/30であり、かつ平均総繰返し数が10~100であることを特徴とする、低密度で寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォーム用組成物。

【0007】本発明は、前記の発泡剤(E)が水(e)であることを特徴とする、硬質ポリウレタンフォーム用組成物である。

【0008】本発明は、前記の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いることを特徴とする、硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

【0009】本発明は、前記の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いて自由発泡させて得られた硬質ポリウレタンフォームの連通率が80%以上であることを特徴とする、前記の製造方法である。

【0010】本発明は、前記の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いてモールド発泡させて得られた硬質ポリウレタンフォームの連通率が50%以上であることを特徴とする、前記の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に使用される有機ポリイソシアネートであるポリフェニルメタンポリイソシアネート(以下ポリメリックMDIと略す)(A)は、アニリンとホルマリンとの縮合反応によって得られるポリフェニルメタンポリアミンを、ホスゲン化することによって得られる。そのためポリメリックMDIの組成は、縮合時の原料組成や反応条件によって基本的に決定される。本発明の該ポリイソシアネートは、ホスゲン化後の反応液又は、反応液から溶媒の除去又は、一部MDIを留出分離した缶出液を意味し、反応条件、分離条件等の異なった数種の混合物であってもよい。本発明に使用するポリメリックMDIはベンゼン環を二個有する二核体とベンゼン環を三個以上有する多核体からなるものである。

このようにして得られたポリメリックMDIのイソシアネート(以下NCOと略す)含量は28~33質量%、好ましくは28.5~32.8質量%である。25℃の粘度は30~1,000mPa・s、好ましくは50~750mPa・sである。平均官能基数は2.1以上、好ましくは2.2~3.1である。

【0012】ポリメリックMDIの二核体含有量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略記する)における二核体のピーク面積比が10~80%となるものが好ましく、特に好ましくは20~75%となるものである。二核体のピーク面積比が80%を越えると、得られる硬質ポリウレタンフォームの強度が低下し、かつ、脆くなりやすくなる。10%未満の場合は、得られるポリイソシアネートの粘度が高くなりやすい。なお、GPCの検出器は、示差屈折計を用いる。

【0013】ポリメリックMDI中の二核体は、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、4,4'-MDIと略記する)の3種類の異性体がある。二核体の異性体構成比は特に限定はないが、4,4'-MDI含有量が50質量%以上、好ましくは70~99.9質量%であるMDIを用いると、得られるフォームの強度が向上するので好ましい。

【0014】また、イソシアネート液の貯蔵安定性と反応性の面から、ポリメリックMDIの酸度は0.001~0.2質量%が好ましく、更に好ましくは0.003~0.15質量%である。酸度が0.001%未満の場合は、イソシアネート液が貯蔵中に増粘しやすく、0.2%を超えるとポリオールとの反応が遅くなり、硬化不良を生じやすい。

【0015】なお、「酸度」とは、室温でアルコールと反応し遊離する酸成分を塩化水素に換算して示した値であり、JIS K1603(1985)によって測定される値である。

【0016】また本発明においては、ポリメリックMDI以外の有機ポリイソシアネートを併用することができる。ポリメリックMDI以外の有機ポリイソシアネートとしては、例えばフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート類、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加TDI、水素添加MDI等の脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上の混合物として使用することができる。本発明では、有機ポリイソシアネート(A)中にポリメリックMDIを50質量%以上含有するのが好ましい。

【0017】本発明に使用されるポリオール(B)は、平均官能基数2~5、数平均分子量は2,000~8,

000、かつオキシエチレン基含有量が1~30質量%となるポリエーテルポリオール(b)を有するものである。前記ポリエーテルポリオール(b)は、1種類のポリエーテルポリオールであっても、2種類以上のポリエーテルポリオールを混合したものであってもよい。なお、2種類以上のポリエーテルポリオールを混合して

(b)を調製する場合は、混合前のポリエーテルポリオールの各々について、オキシエチレン基含有量が1~30%の範囲外であってもよく、混合後得られたポリオールのオキシエチレン基含有量が1~30%の範囲内であればよい。但し、この場合において、各々のポリエーテルポリオールの平均官能基数は2~5であり、数平均分子量は2,000~8,000であることが必要である。例えば、平均官能基数が2、数平均分子量が5,000、オキシエチレン基含有量が5質量%であるポリエーテルポリオール(b1)と、平均官能基数が3、数平均分子量が7,000、オキシエチレン基含有量が50質量%であるポリエーテルポリオール(b2)を、(b1):(b2)=70:30(質量比)の混合物は、

(b)全体として、平均官能基数が2.23、数平均分子量が5,470、オキシエチレン基含有量が18.5質量%となり、前記条件に合致するものである。

【0018】前記ポリエーテルポリオール(b)において、単品で(b)を形成するものとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のような分子量500以下の低分子ポリオール、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、アニリン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシレンジアミン等のような分子量500以下の低分子ポリアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のような分子量500以下の低分子アミノアルコールに示されるような活性水素基を2個以上有する化合物の一種又はそれ以上の混合物を開始剤として、エチレンオキサイドを1~30質量%含有する、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の環状エーテルモノマー混合物を公知の方法により付加重合することによって得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。本発明において好ましいポリエーテルポリオールは、開始剤にグリコール、グリセリンを用いたものである。

【0019】本発明は、上記ポリエーテルポリオール(b)以外のポリオール、すなわち、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、前記(b)以外のポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオー

ル、動植物系ポリオール等や、いわゆる鎖延長剤(以下、その他ポリオールと略記する)を併用できる。本発明では、その他ポリオールを併用する場合は、ポリオール(B)のポリエーテルポリオール(b)の含有量を50質量%以上とするのが好ましい。

【0020】その他ポリオールとしてのポリエステルポリオールは、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、ビスフェノールAのような、少なくとも2個以上のヒドロキシル基を有する化合物の単独又は二種以上の併用、あるいはこのようなポリオールと、アジピン酸、マロン酸、琥珀酸、酒石酸、ピメリン酸、セバシン酸、シュウ酸、フタル酸、テレフタル酸、アゼライン酸、トリメリット酸、クルタコン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α 、 β -ジエチルサクシン酸、ヘミメリチン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等のような、少なくとも2個以上のカルボキシル基を有する化合物の一種又は二種以上とを使用し、公知の方法によって製造することができるポリエステルポリオールが挙げられる。またラクトン(例えば ϵ -カプロラクトン)の開環重合により得られるポリオールが挙げられる。

【0021】その他ポリオールとしてのポリカーボネートポリオールは、例えば、前述のポリエステルポリオール源の低分子ジオール、低分子トリオール1種類以上と、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の低分子カーボネートとの脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られるものが挙げられる。

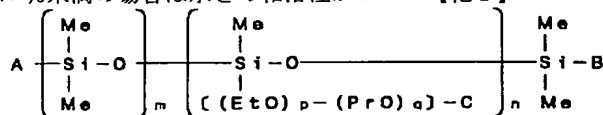
【0022】その他ポリオールとしての(b)以外のポリエーテルポリオールは、例えば、エチレンオキサイド含有量が1質量%未満又は30質量%を越える量である環状エーテルモノマー(混合物)を公知の方法により付加重合することによって得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0023】その他ポリオールとしてのポリオレフィンポリオールは、例えば、水酸基を2個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソブレン、水素添加ポリイソブレン等が挙げられる。

【0024】その他ポリオールとしての動植物系ポリオールは、例えば、ヒマシ油系ポリオール、絹フィブロイン等が挙げられる。

【0025】その他ポリオールとしての鎖延長剤は、例えば、前述のポリエーテルポリオール(b)を得るのに用いられる低分子ポリオール、低分子ポリアミン、低分子アミノアルコール等が挙げられる。

【0026】本発明に使用される整泡剤（C）は、ポリウレタンフォームの製造時に使用されるシリコーン系整泡剤である。該シリコーン系整泡剤は、全末端が炭素数1～3のアルキル基でキャップされ、数平均分子量5,000～100,000、側鎖にポリオキシアルキレン構造を有するポリシロキサン-ポリエーテル共重合体であって、該ポリシロキサン-ポリエーテル共重合体のポリオキシアルキレン構造がオキシエチレン基/オキシプロピレン基のモル比が30/70～70/30であり、かつ平均総繰返し数が10～100である。炭素数が3を越えるアルキル基でキャップされた場合は、疎水性が強くなり水との相溶性が悪化しやすい。数平均分子量が5,000未満の場合は発泡倍率が低下し、100,000以上の場合には粘度が高くなり扱いにくくなる。オキシエチレン基が30モル%未満の場合は水との相溶性が*



上記式は、ランダム又はブロック共重合体を示す。

また、ポリエーテル部分は、ランダム又はブロック構造である。

A、B、Cは同じでも異なってもよい、炭素数1～3のアルキル基を示す。

Meは、メチル基、Etはエチレン基、Prはプロピレン基を示す。

m、nは1以上の整数である。

p、qは、p/q=30/70～70/30かつp+q=10～100を満たす1以上の整数である。

【0029】このようなシリコーン系整泡剤としては、例えば、東レ・ダウコーニングシリコーン製のSF-2910、SF-2902L、SH-190、SH-192、SH-192L、SH-194、SRX-280 A、SRX-298、SF-2904、SF-2908、SF-2909、SRX-294A、SF-2920、日本ユニカー製のL-580、SZ-1127、SZ-1919、SZ-1136、SZ-1142、SZ-1162、SZ-1105、信越化学工業製のF-241、F-220、F-242T、F-258、F-230、F-244、F-601等が挙げられる。本発明におけるシリコーン系整泡剤（C）の使用量は、ポリオール（B）に対して0.1～5質量%となる量である。

【0030】触媒（D）としては、通常ウレタン発泡に用いられる公知の触媒を使用することができる。例えば、ウレタン化触媒として、N-メチルイミダゾール、トリメチルアミノエチルピペラジン、トリプロピルアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等の錫化合物、アセチルアセトン金属塩等の金属錯化合物等が挙げられる。三量化触媒としては、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 3, 5-トリス（ジメチル

*悪化しやすく、オキシプロピレン基が30モル%未満の場合は、フォームの発泡倍率が低下しやすい。平均総繰返し数が100を越えると粘度が高くなり扱いにくくなり、10未満の場合はポリオールとの相溶性が悪化しやすい。このような整泡剤としては、下記式に示されるものが挙げられる。なお、「平均総繰返し数」とは、ポリシロキサン-ポリエーテル共重合体に存在するポリオキシアルキレン構造1個当たりのオキシエチレン基とオキシプロピレン基の総和の平均値を示す。

【0027】本発明に使用される整泡剤（C）としてのシリコーン系整泡剤は、下記式に示されるものが挙げられ、本発明においては、下記式のm、nの比がm/n=1/1～15/1のものが好ましい。

【0028】

【化1】

アミノプロピル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン等のトリアジン類、2, 4-ビス（ジメチルアミノメチル）フェノール、2-エチルヘキサン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、2-エチルアジリジン等のアジリジン類等のアミン系化合物、3級アミンのカルボン酸塩等の第四級アンモニウム化合物、ジアザビシクロウンデセン、ナフテン酸鉛、オクチル酸鉛等の鉛化合物、ナトリウムメトキシド等のアルコラート化合物、カリウムフェノキシド等のフェノラート化合物等を挙げることができる。これらの触媒は、1種又は2種以上併用して用いることができる。

（D）の使用量は、ポリオール（B）に対して、0.01～15質量%となる量が適当である。

【0031】本発明に使用される発泡剤（E）は、水（e）、炭化水素、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンから選択されるものであり、特に水（e）単独が好ましい。なお、必要に応じて、通常ウレタン発泡に用いられる公知の発泡剤を併用してもよい。発泡剤の添加量は、水の場合は、ポリオール（B）に対して1～20質量%であり、水（e）以外の発泡剤、すなわちペンタン、ヘキサン、シクロペンタン等の炭化水素や、HCFC-141b、HCFC-22等のハイドロクロロフルオロカーボンや、HFC-245fa、HFC-365mf c、HFC-134a等の

ハイドロフルオロカーボンの場合は、ポリオール (B) に対して 0～50 質量%である。

【0032】本発明に使用される添加剤 (F) としては、可塑剤、充填剤、着色剤、難燃剤、有機又は無機の充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料・染料、抗菌剤・抗カビ剤等が挙げられる。本発明では、難燃剤を用いるのが好ましい。難燃剤としては、トリエチルホスフェート、トリス (β-クロロプロピル) ホスフェート等が挙げられる。

【0033】本発明の硬質ポリウレタンフォーム用組成物は、有機ポリイソシアネートとしてのポリメリック MDI (A) 以外の成分、すなわちポリオール (B)、整泡剤 (C)、触媒 (D)、発泡剤 (E) 及び添加剤 (F) をあらかじめ混合して、イソシアネート液とポリオール液の二液としておくことが、各液の貯蔵安定性や、硬質ポリウレタンフォームの製造時における作業性等の点から好ましい措置である。

【0034】本発明の硬質ポリウレタンフォームの製造方法は、前述の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いることを特徴とし、有機ポリイソシアネートとしてのポリメリック MDI (A) とポリオール (B) とを、整泡剤 (C)、触媒 (D)、発泡剤 (E) 及び添加剤

(F) の存在下で反応させるという製造方法である。実際には、有機ポリイソシアネート (A) からなるイソシアネート液、ポリオール (B)、整泡剤 (C)、触媒

(D)、発泡剤 (E) 及び添加剤 (F) からなるポリオール液を後述する装置を用いて二液を混合し、発泡、硬化させるという製造方法である。本発明は、特殊の製造設備を必要とせず、一般に使用されているポリウレタンフォーム製造設備で低圧、又は高圧発泡機を使用してフ

ォームを得ることができる。

【0035】なおイソシアネート液とポリオール液は 10～50℃にし、自由発泡容器やモールドは 40℃以上に加温しておくことと硬質ポリウレタンフォームの製造時間の短縮になるので好ましい。

【0036】反応の際のイソシアネートインデックスは 40～200 が好ましく、特に好ましくは 50～150 である。

【0037】特に、本発明の硬質ポリウレタンフォーム用組成物を用いた自由発泡によるフォームの連通率は 80%以上が好ましく、またモールドによるフォームの連通率は 50%以上であることが好ましい。なお、連通率は、ASTM D 2856 に準じて独泡率を求め、この独泡率の値を次式に用いて算出する。

連通率 (%) = 100 - 独泡率 (%)

【0038】連通率が低すぎる場合は、得られる硬質ポリウレタンフォームの寸法安定性が低下することになる。

【0039】本発明によって得られたモールドフォームは、低温 (-20℃)、高温 (80℃)、高温湿熱 (70℃、95%) 雰囲気において 48 時間保存した後の体積変化率は ±1% 以内になり、優れた寸法安定性を有するものである。

【0040】

【発明の効果】本発明の硬質ポリウレタンフォーム用組成物は、ポリイソシアネートとポリオール、その他の各種成分との相溶性が良く、長期保存安定性に優れ、発泡性が非常に良好であり、複雑な形状を有するモールドへの充填性に優れている。

【0041】本発明によって得られる硬質ポリウレタンフォームは、寸法安定性に優れ、セルの経時変化がない等の優れた性能を有している。また、低密度であり、断熱性、軽量構造材としての性能、吸音性等を有しているので建築材料、家庭用品類、レジャー用品類等の分野、例えば冷蔵庫、冷凍庫、クーラーボックス、自動販売機、ショーケース等に応用することができる。

【0042】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお「%」は、「質量%」を示す。

【0043】〔ポリオール液の調製〕

実施例 1～11、比較例 1～3

表 1 に示す原料、仕込み比で各原料を混合して、ポリオール液 A～N を調製した。

【0044】

【表 1】

	実 施 例											比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
EO含有ポリオール (kg)														
ポリオールA	100	80	80	80	90	70	100	100	100	100	100			100
ポリオールB		10	10		5	15						100		
ポリオールC		10		10	5	15							100	
EO含有ポリオール全体のEO含有量 (%)	7	11	12	6	9	12	7	7	7	7	7	50	0	7
その他ポリオール (kg)														
ポリオールD	30	30	30	30	30	30	40	30	20	50	30	30	30	30
ポリオールE	30	30	30	30	30	30	30	40	50	20	30	30	30	30
整泡剤 (kg)														
SH-190	2	2	2	2	2	2						2	2	
SRX-280A							2	2	2	1	3			
L-5420														2
触媒 (kg)														
DMCHA	2	2	2	2	2	2	1	1		2	2	2	2	2
PMDETA							1	1	2					
発泡剤 (kg)														
水	15	15	15	15	15	15	14	13	16	15	15	15	15	15
添加剤 (kg)														
TCPP	30	30	30	30	30	30	30	30	20	10		30	30	30
TEP										10	20			
ポリオール液名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

【0045】実施例1～11、比較例1～3、表1において

EO：オキシエチレン基

ポリオールA：EO含有ポリエーテルポリオール

開始剤＝グリセリン

平均官能基数＝3

水酸基価＝56mg KOH/g

数平均分子量＝3,000

EO含有量＝7%

ポリオールB：EO含有ポリエーテルポリオール

開始剤：グリセリン

平均官能基数＝3

水酸基価＝56mg KOH/g

数平均分子量＝3,000

EO含有量＝50%

ポリオールC：EO含有ポリエーテルポリオール

開始剤＝グリセリン

平均官能基数＝3

水酸基価＝56mg KOH/g

数平均分子量＝3,000

EO含有量＝0%

なお、ポリオールCはEOを含有していないが、ポリオ

ールA～Cを混合して使用する場合は系全体としてEOを含有することになるため、「EO含有」とした。

ポリオールD：その他ポリエーテルポリオール

開始剤：エチレングリコール

平均官能基数＝2

水酸基価＝560mg KOH/g

数平均分子量＝200

EO含有量＝0%

ポリオールE：その他ポリエーテルポリオール

開始剤：エチレンジアミン

平均官能基数＝4

40 水酸基価＝500mg KOH/g

数平均分子量＝450

EO含有量＝0%

SH-190：シリコーン系整泡剤

東レ・ダウコーニングシリコーン製

SRX-280A：シリコーン系整泡剤

東レ・ダウコーニングシリコーン製

L-5420：末端OH基含有シリコーン系整泡剤

日本ユニカー製

DMCHA：ジメチルシクロヘキシルアミン

50 PMDETA：ペンタメチルジエチレントリアミン

T C P P : トリス (β-クロロプロピル) ホス
フェート

T E P : トリエチルホスフェート

貯蔵安定性 : 各ポリオール液を常温で30日間保
管し、その後の外観にて評価する。

○→相分離が認められない

×→相分離が認められる

【0046】〔自由発泡フォームの製造〕

実施例12～22、比較例4～6

イソシアネート液に下記に示すポリメリックMDIを用
いて、表2、3に示すポリオール液及びイソシアネート
インデックスにて、自由発泡フォームを製造した。イソ
シアネート液及びポリオール液を温度20℃に調節し、*

* 攪拌 (7000rpm)、混合して、自由発泡により硬
質ポリウレタンフォームの製造を行い、ここからフォー
ムサンプルを切り取り物性測定をした。結果を表2、3
に示す。

ポリイソシアネート：ポリメリックMDI

25℃の粘度=180mPa・s

NCO含量=31.2%

平均官能基数=2.7

MDI含有量=42%

酸度=0.015%

【0047】

【表2】

		実 施 例						
		1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
ポリオール液		A	B	C	D	E	F	G
イソシアネートインデックス		85	85	85	85	85	85	80
反応性 (秒)	クリームタイム	12	12	13	13	13	13	13
	ゲルタイム	40	44	41	42	44	41	41
	ライズタイム	83	89	80	84	72	79	69
	タックフリータイム	63	70	72	68	77	73	71
密度(kg/m³)		18.7	19.4	18.7	18.2	17.9	18.1	18.0
連通率 (%)		100	100	100	100	100	100	100

【0048】

※ ※ 【表3】

		実 施 例				比 較 例		
		19	20	21	22	4	5	6
ポリオール液		H	I	J	K	L	M	N
イソシアネートインデックス		70	90	85	80	85	85	85
反応性 (秒)	クリームタイム	14	13	14	13	12	14	13
	ゲルタイム	39	37	44	42	40	41	38
	ライズタイム	74	71	69	78	84	79	51
	タックフリータイム	80	78	69	72	71	70	48
密度(kg/m³)		15.9	16.0	16.8	15.8	—	24.1	150
連通率 (%)		100	100	100	100	—	100	8

【0049】表2、3において

密度：JIS A 9511に準じて測定。

連通率：ASTM D 2856に準じて独泡率を測定
し、この値を次式に代入して連通率を算出した。

連通率 (%) = 100 - 独泡率 (%)

【0050】表2、3から、本発明によって得られた硬
質ポリウレタンフォームは、軽量であった。一方、比較
例4は発泡直後にフォームが収縮してしまい、その後の
物性測定ができなかった。比較例5はフォーム密度がや
や高いものであった。比較例6は「フォーム」とは呼べ
ないくらいの密度の高いものとなった。

【0051】〔モールド発泡フォームの製造〕

実施例23～33、比較例7～9

イソシアネート液に自由発泡時に用いたポリメリックM

DIを用いて、表4、5に示すポリオール液及びイソシ
アネートインデックスにて、モールド発泡フォームを製
造した。使用したモールドを以下に示す。注入する液は
温度20℃にした。発泡は、イソシアネート液及びポリ
オール液を攪拌 (7,000rpm)、混合して、40
℃に保温したモールドに注入して硬質ポリウレタンフォー
ムの製造を行い、ここからフォームサンプルを切り取り
物性測定をした。結果を表4、5に示す。なお、比較
例7は、発泡直後に収縮して物性測定ができなかった。
また、比較例9は成型物がモールド内に充填されなかつ
たので、その後の物性測定を行わなかった。

モールド

材質：アルミニウム

形状：500mm×500mm×60mm

【0052】

* * 【表4】

		実施例						
		23	24	25	26	27	28	29
ポリオール液		A	B	C	D	E	F	G
イソシアネートインデックス		85	85	85	85	85	85	80
密度(kg/m ³)		20.3	21.1	20.1	20.4	20.5	20.2	19.8
寸法安定性 体積変化率(%)	80℃×2日	0.0	0.4	0.2	0.1	0.6	0.3	0.4
	70℃×95%RH×2日	0.8	0.9	0.7	0.8	0.1	0.8	0.8
	-20℃×2日	0.3	0.6	0.2	0.6	0.6	0.1	0.3
圧縮強度(kPa)		84	69	72	88	81	79	81
透過率(%)		86	94	93	89	95	96	93
平均セルサイズ(μm)		160	140	220	150	240	350	160

【0053】

※ ※ 【表5】

		実施例				比較例		
		30	31	32	33	7	8	9
ポリオール液		H	I	J	K	L	M	N
イソシアネートインデックス		70	90	85	80	85	85	85
密度(kg/m ³)		19.1	19.3	19.3	19.0	—	33.1	—
寸法安定性 体積変化率(%)	80℃×2日	0.8	0.1	0.2	0.8	—	0.4	—
	70℃×95%RH×2日	0.7	0.8	0.3	0.4	—	0.3	—
	-20℃×2日	0.2	0.4	0.6	0.2	—	0.1	—
圧縮強度(kPa)		72	88	83	78	—	92	—
透過率(%)		95	87	91	90	—	98	—
平均セルサイズ(μm)		270	190	260	300	—	8,000	—

【0054】密度：JIS A 9511に準じて測定。

なお、フォームサンプルの中心付近を切り出して測定。

透過率：ASTM D 2856に準じて独泡率を測定し、この値を次式に代入して透過率を算出した。

透過率(%) = 100 - 独泡率(%)

寸法安定性：JIS K 6767に準じて測定。

★圧縮強度：JIS A 9511に準じて測定。

平均セルサイズ：ASTM D 3576に準じて測定。

【0055】本発明によって得られた硬質ポリウレタンフォームは良好な物性を示した。一方、比較例8は、密度が高くなり、また、平均セルサイズも非常に大きいものとなった。

30
★

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA01 CA04 CA05 CA14 CA15
CA16 CA23 CB02 CC03 DA01
DB04 DB05 DF02 DF12 DG03
DP19 EA12 HA02 HA06 HA07
HC03 HC12 HC22 HC63 HC66
HC71 KA01 KB02 KC02 KC17
KC18 KD01 KD02 KD04 KD11
KD12 NA02 NA03 NA05 NA08
PA07 QA07 QB13 QC01 QD06
RA03 RA10 RA14 RA15

COMPOSITION FOR HARD POLYURETHANE FOAM AND METHOD FOR PRODUCING HARD POLYURETHANE FOAM BY USING THE SAME COMPOSITION

Publication number: JP2002322232 (A)

Publication date: 2002-11-08

Inventor(s): NARUSE AKIRA; FUKAMI TAKAO

Applicant(s): NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK

Classification:

- **international:** **C08G18/48**; C08G101/00; **C08G18/00**; (IPC1-7): C08G18/48; C08G101/00

- **European:**

Application number: JP20010126645 20010424

Priority number(s): JP20010126645 20010424

Abstract of JP 2002322232 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve foam characteristics such as a dimensional stability, etc., in producing hard polyurethane foam, especially in a water-foamed low density hard polyurethane foam. **SOLUTION:** This composition for the low density hard polyurethane foam excellent in dimensional stability, consisting of (A) an organic polyisocyanate, (B) a polyol, (C) a foam-adjusting agent, (D) a catalyst, (E) a foaming agent and (F) an additive is characterized by using a polyether polyol having a specific composition as the (B), and a polysiloxane-polyether copolymer of which whole terminals are capped with 1-3C alkyl groups, having 5,000-100,000 number- average molecular weight and a polyoxyalkylene structure at its side chains as the (C), in which the above polyoxyalkylene structure has a molar ratio of specific ethylene oxide/propylene oxide and a mean recurring number.; The method for producing the hard polyurethane foam is also provided.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide